



등록특허 10-2099471



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월10일

(11) 등록번호 10-2099471

(24) 등록일자 2020년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C03C 4/02* (2006.01) *C03B 5/193* (2006.01)  
*C03C 3/17* (2006.01) *C03C 3/23* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0071420  
 (22) 출원일자 2013년06월21일  
 심사청구일자 2018년04월30일  
 (65) 공개번호 10-2014-0000166  
 (43) 공개일자 2014년01월02일  
 (30) 우선권주장  
 10 2012 210 552.2 2012년06월22일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009263190 A\*  
 KR1020060111413 A\*  
 KR1020090120477 A\*  
 JP2011162409 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 쇼오트 아게  
 독일, 마인쯔 55122, 하텐베르그슈트라쎄 10  
 (72) 발명자  
 슈레더 비안카  
 독일 65843 술츠바흐 암셀베크 14  
 보엘펠 우데  
 독일 55130 마인쯔-라우벤하임 뢰셀샤이머 알레  
 88  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은정

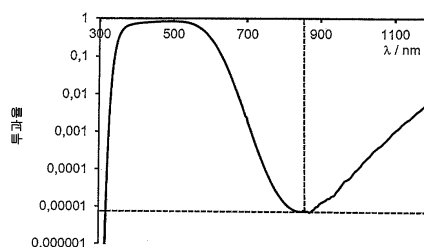
(54) 발명의 명칭 유색 유리

## (57) 요약

본 발명은 하기 조성(달리 제시되지 않는 한, 산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하는 유색 유리에 관한 것이다:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	10
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CuO	1	-	20
F/F <sub>2</sub>	0	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	0	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

대표도 - 도1



(72) 발명자

**비르킴펠 랄프**

독일 55252 마인즈 카스텔룸슈트라쎄 140

**한젠 슈테파니**

독일 55457 겐징겐 괴닝스베르거 슈트라쎄 8

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 조성(산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하는 유색 유리로서,

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	14
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CuO	1	-	20
F/F <sub>2</sub>	1	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	0	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

ZrO<sub>2</sub>를 포함하지 않는 유색 유리.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 조성(산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하고,

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	14
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CuO	>7	-	20
F/F <sub>2</sub>	1	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	0.1	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

ZrO<sub>2</sub>를 포함하지 않는 유색 유리.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 하기 조성(산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하고,

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	—	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	—	15
MgO	0	—	10
CaO	0	—	14
BaO	0	—	35
SrO	0	—	16
Li <sub>2</sub> O	0	—	12
Na <sub>2</sub> O	0	—	12
K <sub>2</sub> O	0	—	12
CeO <sub>2</sub>	0	—	<1
CuO	1	—	7
CoO	0.01	—	0.2
F/F <sub>2</sub>	1	—	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	10	—	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	—	20

ZrO<sub>2</sub>를 포함하지 않는 유색 유리.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 유리는 15 중량% 미만의 비율의 불소, 62 중량% 이하의 비율의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 10 중량% 이상의 RO의 합계 비율을 함유하는 것인 유색 유리.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 유리는 ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하지 않는 것인 유색 유리.

### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 유리는 50% 이하의 가교결합도(degree of crosslinking)를 갖는 것인 유색 유리.

### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 산화칼슘 및 산화구리의 합량 합계는 10~30 중량%인 유색 유리.

### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 따른 유색 유리를 필터 유리로서 포함하는 필터.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 필터의 하나 이상의 표면 상에 코팅을 갖는 필터.

### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 따른 유색 유리를 제조하는 방법으로서,

- 유리 성분의 용융물을 제조하는 단계,
  - 유리 용융물에 산소로 버블링(bubbling)하는 단계
- 를 포함하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 필터 유리로서 사용하기 위한 청색 착색된 유색 유리, 특히 (플루오로)인산염 유리, 필터 유리로서의 상기 유색 유리의 용도 및 상기 유리의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 본 발명의 유리는 광학 대역-통과 필터(band-pass filter)로서, 즉 투과율이 매우 낮은 두 "배리어 범위"로 둘러싸인 높은 투과율의 파장 범위("투과율 범위" 또는 "통과 대역(passband)")가 더 좁거나 또는 덜 좁은 필터로서 사용될 수 있다. 이러한 유리는 광학 유리 필터로서, 예를 들어 비디오 카메라 및 디지털 카메라의 컬러 보정 필터로서 사용된다. 추가의 적용 분야로는, 예를 들어 디스플레이 등에서 LED의 NIR 방사선을 차단하기 위한 필터가 있다. 350~650 nm 범위의 높은 투명도 외에도, 인접한 UV의 "급격한 에지(steep edge)" 및 700 nm 이상의 매우 낮은 투과율은 본 발명의 유리를 대표한다. NIR-차단 필터는 또한 어비에이션(aviation)/네비게이션에도 사용되므로, 높은 차단율의 경우 특정한 컬러 포지션 순도(예, 컬러 포지션 백색 또는 녹색)가 필요하다. UV 범위는, 예를 들어 고에너지 방사선에 의해 민감성 전자 배열이 손상 입는 것을 방지하기 위해, 바람직하게는 완전하게 차단되어야 하지만, 700 nm 이상의 범위에서 입사 방사선의 강도는 약화되어야 하므로, 예를 들어 카메라에서 사용되는 경우, CCD(전하 결합 장치) 센서에 의해 유발되는 사진 내 적색 캐스트(cast)는 절충된다. 이는, 예를 들어 고정된 필터 두께에서 약  $10^{-5}$ ~약  $10^{-20}$  또는 약  $10^{-22}$ 의 NIR의 투과값을 필요로 한다.

[0003] (플루오로)인산염 유리는 원칙적으로 필터 유리로서 사용하는 종래 기술 분야에 공지되어 있다. 하지만, 상기 유리는 불량한 내후성을 갖고 종종 매우 높은 불소 함량의 결과로서 제조되기 어렵다는 단점을 갖는데, 왜냐하면 불소 그 자체 및 수많은 유리 성분 중 불화물은 종래의 생성 공정 조건 하에서 휘발성이기 때문이다. 따라서, 우선 우수한 안정성을 갖고 다음으로 경제적 생성 공정을 통해 얻을 수 있는 유리를 얻는 것을 목적으로 (플루오로)인산염 유리의 조성을 최적화하려는 다수의 시도가 이루어졌다.

[0004] 추가적으로, 유리가 더욱 강력하게 착색되어야 하는 매우 얇은 필터에 대한 필요성이 증가하고 있다. 하지만, 더 강하게 착색된 유리를 위해 CuO와 같은 컬러 부여 성분의 함량을 더 많이 첨가하여야하기 때문에 유리 제조에 있어 문제를 초래한다. 하지만, 이러한 더 많은 함량의 상기 컬러 부여 성분은 컬러 부여 성분으로서만 작용하는 것이 아니라, 유리 구성성분으로서, 또한 생성하고자 하는 유리의 능력 및 유리의 다른 물성에 영향을 미치게 된다.

### 발명의 내용

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술 분야의 문제를 해소하는 유색 유리를 제공하는 것이다.

[0006] 이러한 목적은 청구 범위의 청구 대상에 의해 실현되었다.

[0007] 본 목적은, 특히 하기 조성(달리 제시되지 않는 한, 산화물을 기준으로 하는 중량%)을 갖는 유색 유리에 의해 실현될 수 있다:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	10
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CuO	1	-	20
F/F <sub>2</sub>	0	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	0	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

[0008]

[0009]

본 발명의 구체예에서는, "높은-구리 또는 구리-농후 구체예"로서 언급되는 경우, 하기 조성(산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하는 유색 유리가 바람직하다:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	10
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CuO	>7	-	20
F/F <sub>2</sub>	0	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	0.1	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

[0010]

[0011]

본 발명의 추가 구체예에서는, "낮은-구리 구체예"로서 언급되는 경우, 하기 조성(산화물을 기준으로 하는 중량%)을 포함하는 유색 유리가 바람직하다:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	-	62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	10
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
ZnO		-	
Li <sub>2</sub> O	0	-	12
Na <sub>2</sub> O	0	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	12
CeO <sub>2</sub>	0	-	<1
CuO	1	-	7
CoO	0.01	-	0.2
F/F <sub>2</sub>	0	-	20
RO 합계 (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	10	-	40
R <sub>2</sub> O 합계 (R=Li, Na, K)	0.5	-	20

[0012]

### 도면의 간단한 설명

[0013]

도 1 및 2에는 예시 유리(17)에 따라 본 발명에 따른 유리의 투과율 곡선이 도시된다. 상기 기술된 용도를 위한 컬러 필터 유리는, 다른 유리와는 대조적으로, 종종 특정한 투과 성질, 예컨대 T<sub>50</sub> 및 차단단의 측면에서 특성화된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 용어 "차단(blocking)"은 NIR 범위에서 최소의 투과율을 지칭하는 데 사용되고,

도 2에는  $T_{50}$  가, 즉 근 IR(NIR) 범위의 투과율이 정확히 50%인 파장이 도시된다.

도 3 및 4에는 색도도 CIE 1976, 특히 기본적으로 동일한 조성을 포함하지만 CoO를 포함 및 불포함하는, 실시예 50(Co-함유 유리) 및 실시예 51(Co-불포함 유리)의 비교가 도시된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 육안으로, 본 발명의 유리는 청색, 청녹색, 터키옥색(turquoise) 또는 시안색(cyan)으로 보이고, 예를 들어 IR 컷 필터로서 사용된다. 그 컬러는 부수적이다. 오히려, 본 발명의 유리는 디지털 카메라 센서의 전면에 필터로 사용하기에 매우 중요한 컬러 부여 산화물 CuO의 첨가에 의해 초래되는 약 320 nm 이하의 UV 및 약 850 nm의 근 IR에서의 흡수로 인해 필터 특징을 갖는다. UV 차단은 베이스 유리 그 자체 및 또한 CuO에 의해 유발되고 경우에 따라  $CeO_2$ 의 첨가에 의해 보장될 수 있다.
- [0015] 인산염 유리의  $P^{5+}$ -가교결합도(degree of  $P^{5+}$ -crosslinking)는 유리에서 인 원자의 가교결합의 정도를 기술한다. 여기서, 각  $P^{5+}$ 는 3개 이하의 산소 원자에 의해 가교결합될 수 있고 결과적으로 다음 인 원자에 추가의 원자기를 통해 결합을 형성할 수 있고, 즉 망상체에 기여할 수 있다.  $PO_4$  4면체의 제4 산소는, 인의 5가로 인해, 인 원자에 이중 결합되므로, 상기 산소는 다른 파트너와 결합을 형성할 수 없어서 망상체에 기여하지 못한다. 각 인 원자가 산화 상태 5+에 있고 다른 결합 파트너와의 결합을 형성할 수 있도록 하는 3개의 산소 원자와 결합되는 망상체에서, 가교결합도는 100%이다. 당업자는 이러한 상황에 대해 간접적으로 알고 있을 것이다.
- [0016] 본 발명의 구체예에서, 유리의 가교결합도는 45% 이상, 특히 65% 이상, 더욱 특히 68% 이상, 및 특정 구체예에 따르면 72% 이상의 값으로 설정될 수 있다. 가교결합도는 바람직하게는 90% 이하, 더욱 바람직하게는 88% 이하이다. 이는 우선 적당한 성분 선택, 및 다음으로 또한 산소, 바람직하게는 99% 이상의 순도를 갖는 산소의 유리 용융물로의 가능한 도입에 의해 실시된다. 이러한 "버블링(bubbling)" 단계는 특히 필터 특성에 대해 유리한 효과를 갖는 더 높은 원자가 측으로 유리 성분의 산화환원 비율을 조정하는 것을 가능하게 한다. 버블링의 부작용은 불소의 비율이 유리로부터 빠져나가게(driven off) 되는 것이다. 우선, 불소는 필터 특성(투과율)을 설정하는 데 요구되며 다음으로는 유리의 안정성을 증가시킨다. 본 발명의 유리는, 특히 10~40분, 바람직하게는 10~30분의 시간 동안 배치 용융, 예컨대 도가니 용융에서 용융물에 산소로 버블링하는 공정에 의해 생성될 수 있다. 연속 용융, 예컨대 탱크 용융의 경우, 버블링은 또한 바람직하게는 연속적으로 그리고 바람직하게는 탱크의 용융 영역에서 수행된다. 이러한 버블링은 900°C 이상, 바람직하게는 심지어 925°C 이상, 더욱 바람직하게는 1000°C 이상의 온도에서 수행되어야 하고, 1200°C의 온도는 초과하지 않는 것이 바람직하고 특히 바람직한 구체예에서는 기껏해야 1100°C의 온도를 초과하지 않는다. 예를 들어 30 리터 도가니의 경우 산소의 유속은 바람직하게는 40 l/h 이상, 더욱 바람직하게는 50 l/h 이상, 및 또한 바람직하게는 80 l/h 이하, 더욱 바람직하게는 70 l/h 이하이다. 이러한 매개변수가 지켜지는 경우, 본 발명에 따른 유리는 하기 제시되는 조성 범위에서 얻어진다. 여기서 기술된 생성 공정은 본 공정에 의해 생성될 수 있는 유리와 같이 본 발명의 일부이다.
- [0017] 본 발명에 따라 실현할 수 있는 것이 바람직한 증가된 내후성의 유리를 위해, 인 대 산소의 특정한 몰비는 유리에서 보편화되어야 한다. 이러한 몰비는, 본 발명에 따르면, 바람직하게는 0.20 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 이상이다. 이러한 몰비는 또한 바람직하게는 0.40 이하, 더욱 바람직하게는 0.35 이하, 가장 바람직하게는 0.31이다. 본 발명의 필터 유리의 개념과 관련하여, 몰비가 적절하게 설정된다면, 유리에서 본 발명에 따른 가교결합도가 실현될 수 있다.
- [0018] 가교결합도는, 특히 MAS(매직각 스피닝) 분석의  $^{31}P$ -NMR 분석에 의해 측정될 수 있다. 이러한 측정 방법은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0019] 유리 형성제(former)로서, 본 발명에 따른 유리 내 인산염의 함량은 25 중량% 이상으로 비교적 높다. 인산염 함량의 상한은 75 중량% 이하, 바람직하게는 65 중량% 이하이다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 유리는 62 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이하의 인산염을 포함한다. 특정 구체예는 27 중량% 이상의 인산염을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 유리의 특정 구체예는 40 중량%보다 많은 양으로 인산염을 포함한다. 이러한 구체예에서, 알칼리 토 금속 산화물의 함량은 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이상이어야 한다. 40 중량%보다 적은 양의 인산염을 갖는 다른 구체예에서, 알칼리 토금속 산화물의 함량은 25 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 26 중량%

이상이고, 40 중량% 이하, 바람직하게는 38 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 37 중량% 이하이어야 한다.

- [0021] 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )은 본 발명의 유리에서 0.5~15 중량%의 비율로 존재한다. 바람직한 구체예에서, 유리는 1 중량% 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 산화알루미늄의 함량은 13 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 11 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 구체예는 단지 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하의 산화알루미늄을 함유한다.
- [0022] 본 발명의 유리의 충분한 안정성을 보장하기 위해, 유리 형성제, 즉 인산염 및 산화알루미늄의 전체 비율은 바람직하게는 35 중량%보다 많아야 한다. 두 성분의 합계는 바람직하게는 85 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 65 중량% 이하, 가장 바람직하게는 55 중량% 이하이다.
- [0023] 여기서, 인산염 대 산화알루미늄의 몰비는 3 이상 그리고 바람직하게는 25 이하의 값으로 설정하는 것이 특히 유리하다는 것을 발견하였다. 추가의 바람직한 구체예에서, 상기 값은 21 이하이다.
- [0024] IR 컷 필터로서 사용하기 위해 요구되는 유리의 투과율을 실현하기 위해, 산화물은 불화물로 일부 대체될 수 있다. 하지만, 불화물 이온의 첨가는 항상 생성 공정 동안 믹스(mix)로부터 불소가 방출되는 위험을 초래한다. 불화물로 대체되는 산화물의 양은 따라서 너무 높지 않아야 한다. 본 발명의 유리는 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 미만, 그리고 특정 구체예에 따르면 10 중량% 미만, 바람직하게는 7 중량% 이하 또는 심지어 5 중량% 이하의 비율로 불소를 함유할 수 있다. 유리의 바람직한 구체예는 1 중량% 이상의 비율로 불소를 함유한다.
- [0025] 유리의 추가 구체예에 따르면, 유리는 1 음이온-% 이상 및/또는 20 음이온-% 미만, 바람직하게는 10 음이온-% 이하, 일 구체예에 따르면 단지 5 음이온-% 이하의  $\text{F}^-$ 를 함유한다. 유리는 바람직하게는 80 음이온-% 초과, 더욱 바람직하게는 90 음이온-% 이상, 더욱 더 바람직하게는 95 음이온-% 이상, 및/또는 99 음이온-% 이하의  $\text{O}^{2-}$ 를 함유한다.
- [0026] 불소 음이온 대 산소 음이온의 매우 다른 비율은 놀랍게도 유리의 안정성을 악화시키는 일 없이 본 발명의 유리 시스템에서 설정될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유리에서 불소 대 산소의 음이온-% 비율은, 예를 들어 0.005 이상, 특히 0.01 이상, 더욱 구체적으로는 0.03 이상이고, 0.6 이하, 특히 0.53 이하, 특정 구체예에 따르면 0.25 이하일 수 있다.
- [0027] 45 중량%보다 많은 비율로 인산염을 갖는 유리에서는, 12 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 8 중량%의 산화물 이온이 불화물 이온으로 대체되는 것이 바람직하다. 40 중량%보다 적은 양으로 인산염을 갖는 유리에서는, 9 중량% 이상의 산화물 이온이 불화물로 대체된다.
- [0028] 전술된 관계로 인해, 불화물 이온 및 산소 이온은 조성이 본 발명의 유리의 안정성에 상당한 영향을 미치는 음이온 혼합물을 나타낸다. 특히, 본 발명에 따르면 상기 혼합물 내 불화물의 몰 비율은 37%의 값을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 구체예에서, 상기 비율은 25% 미만, 더욱 바람직하게는 심지어 20% 미만, 가장 바람직하게는 17% 미만이다.
- [0029] 서두에 언급된 바와 같이, 본 발명의 유리는 청색 필터 유리이다. 따라서, 본 발명의 유리는 컬러 부여 성분으로서 산화구리( $\text{CuO}$ )를 1~20 중량%의 양으로 포함한다. 유리의 구체예에서, 높은-구리 유리 구체예로 언급되는 경우, 유리는 7 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 이상의  $\text{CuO}$ 를 함유한다. 또다른 구체예에서, 낮은-구리 구체예로서 공지되는 경우, 유리는 1~7 중량%의  $\text{CuO}$ 를 함유한다. 산화구리가 너무 낮은 양으로 사용되는 경우, 컬러 부여 효과는 본 발명의 목적에 불충분하다. 너무 높은 산화구리의 함량이 선택되는 경우, 유리의 투과율에 악영향을 미치게 된다.
- [0030] 본 발명의 일 구체예에 따른 유색 유리는 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.02 중량% 이상, 그리고 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.8 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.6 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 양으로 산화세륨( $\text{CeO}_2$ )을 포함한다. 유리의 일부 구체예는 산화세륨을 포함하지 않는다. 산화세륨은 UV 범위에서 흡수됨으로써 UV 방사선에 대한 유리의 안정성을 증가시킨다.
- [0031] 컬러 공간에서 유리의 포지션은, 특히 0.01 중량% 이상 및/또는 1.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 이하의 비율로 추가 도펀트로서 소량의  $\text{CoO}$ 의 첨가에 의해 설정될 수 있다. 여기서, 코발트의 흡수는 470 nm로부터의  $\text{CuO}$ 의 흡수에 추가적으로 중첩되고 컬러 포지션은 따라서 "백색" 또는 "녹색" 위치로 미세하게 조정된다. 본 발명의 목적의 경우, 컬러 포지션은 공식  $(u' - u'_1)^2 + (v' - v'_1)^2 \leq (r)^2$



에 따른 환형 영역이고, 여기서  $u'$  및  $v'$ 는 테스트 건본의 색도 좌표이고  $u'_1$  및  $v'_1$ 은 컬러 포지션의 중심점의 색도 좌표이고  $r$ 은 CIE 색도도(예, MIL STD 3009 또는 RTCA D0-275)의 허용된 환형 부분의 반경이다. 예를 들면, MIL STD 3009에 따르면, 컬러 포지션 "녹색"은  $u' = 0.088$ ,  $v' = 0.543$  및  $r = 0.037$ 로 기술되고, 컬러 포지션 "백색"은  $u' = 0.190$ ,  $v' = 0.49$  및  $r = 0.04$ 로 기술된다. RTCA D0-275에 따르면, 예를 들어 컬러 포지션 "백색"은  $u' = 0.180$ ,  $v' = 0.50$  및  $r = 0.055$ 로 기술된다. 도 3 및 4에는 기본적으로 동일한 유리 조성을 포함하지만, 컬러 포지션 백색과 관련하여 CoO를 포함 및 불포함하는 실시예 50(CoO-불포함 유리) 및 51(CoO-함유 유리)의 색도도 CIE 1976(2° 표준 측색 관측기/ $\Delta\lambda = 5\text{ nm}(380\sim 780\text{ nm})$ 이 도시된다. 상기 측정은 흑체 복사체(planckian radiator)를 사용하여 실시되었다. 도 3에는 MIL STD 3009에 따른 색도도(샘플 두께 0.5 mm), 도 4에는 RTCA D0-275에 따른 색도도(샘플 두께 1.4 mm)가 도시된다. 양 색도도에서 관찰될 수 있는 바와 같이, CoO를 유리에 첨가하여 컬러 포지션을 컬러 포지션 백색에 근접하게 이동시킬 수 있다. 특히, CoO-함유 유리는 CoO-불포함 유리의 2200 K와 비교하였을 때, 1800 K의 컬러 온도를 갖는 흑체 복사체를 사용하여 이미 허용가능한 컬러 포지션을 전달한다. 따라서, CoO-함유 유리는, 예를 들어 작은 백열 전구가 구비된 램프에 적당하다.

[0032] 인산염, 알칼리 금속 산화물 및 CuO의 함량의 합계는 바람직하게는 40 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 70 중량% 이상, 및/또는 바람직하게는 95 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이하이다.

[0033] 산화구리(CuO) 대 인산염( $P_2O_5$ )의 질량비는 0.50 이하, 바람직하게는 0.30 이하의 값이 실현되도록 설정될 수 있다. 상기 값은 적어도 0.09 아래로 떨어져서는 안된다. 본 발명자들은 산화구리 대 인산염의 질량비가 얻어진 컬러 품질에 중요한 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 사용되는 함량은 따라서 기술된 질량비가 실현될 수 있도록 설정되어야 한다. 이러한 질량비 CuO/ $P_2O_5$ 에 대한 하한은 바람직하게는 0.1 이상이어야 한다. 산화구리 대 인산염의 질량비는 바람직하게는 0.1~0.21이다.

[0034] 본 발명의 유리는 하나 이상의 알칼리 금속 산화물  $R_2O$ 를 포함한다. 알칼리 금속 산화물은 용융물에서 플럭스(flux)로서 작용함으로써 유리의 가공 보조제로서 작용하는데, 즉 이는 유리의 점도를 감소시키고 유리 전이 온도를 낮춘다. 하지만, 과도한 대량의 상기 산화물은 유리의 안정성에 손상을 입히고 유리의 팽창 계수를 증가시킨다. 후자가 특히 높은 경우, 유리는 더이상 차후에 최적으로 상온 가공될(cold worked) 수 없다. 게다가, 냉각로 내 유리의 강화(annealing) 및 내열성은 더 어려워진다. 따라서, 알칼리 금속 산화물의 총 함량은 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상의 값 아래로 떨어져서는 안된다. 유리의 안정성이 위험한 상태에 놓이지 않기 위해, 상기 산화물의 합계는 20 중량% 이하, 바람직하게는 18 중량% 이하, 유리의 특정 구체예에서, 15 중량% 이하의 값을 초과하지 않아야 한다. 본 발명에 따르면, 산화리튬( $Li_2O$ ), 산화칼륨( $K_2O$ ) 및 산화나트륨( $Na_2O$ )을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 유리는 바람직하게는 알칼리 금속 산화물 산화리튬, 산화칼륨 및 산화나트륨으로 이루어진 군 중 둘 이상의 대표를 함유한다. 알칼리 금속 산화물 산화나트륨 및 산화칼륨을 합하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌는데 그 이유는 이렇게 합치는 것이 유리에 대해 혼합된 알칼리 효과의 측면에서 안정화 효과를 갖기 때문이다.

[0035] 본 발명의 유리는 또한 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이상의 양으로 산화나트륨을 포함할 수 있다. 실루 안정성은 이러한 구성성분에 의해 향상될 수 있다. 산화나트륨을 너무 낮은 양으로 사용하는 경우, 그 효과는 실현되지 않는다. 안정성을 고려하기 위해, 12 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 6 중량% 이하의 함량을 초과하지 않아야 한다.

[0036] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 유리는 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상의 양으로 산화칼륨을 포함한다. 하지만, 산화칼륨의 함량은 12 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 9 중량% 이하의 값을 초과하지 않아야 한다. 그렇지 않은 경우, 유리의 화학적 내성은 지나칠 정도로 손상될 것이다.

[0037] 본 발명의 유리는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상의 양으로 산화리튬을 포함할 수 있다. 하지만, 상기 성분의 함량은 바람직하게는 많아야 12 중량%를 넘지 않아야 하는데, 그 이유는 산화리튬이 너무 많으면, 특히 비교적 대량의 불화물과 함께 사용되는 경우, 기화되는 경향을 갖기 때문이다. 바람직한 구체예에서, 산화리튬의 비율은 따라서 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 중량% 이하, 특히 5 중량% 이하이다. 유리의 구체예는 바람직하게는 산화리튬을 포함하지 않는다.

[0038] 본 발명에 따르면, 유리는 바람직하게는 또한 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물  $RO$ 를 포함한다. 알칼리 토금속 산화물은 점도를 조정하도록 작용한다. 알칼리 금속 산화물과 유사하게, 이들은 망상체 변형체로서 작용한다.

이의 함량은 40 중량% 이하의 값을 초과하지 않아야 한다. 본 발명의 알칼리 토금속 산화물은 바람직하게는 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화바륨(BaO) 및 산화스트론튬(SrO)이다. 생성-친화적인 정도를 설정할 수 있기 위해, 알칼리 토금속 산화물의 함량은 바람직하게는 적어도 10 중량%를 내려가지 않아야 한다. 바람직한 구체예에서, 알칼리 토금속 산화물의 함량은 37.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 35.5 중량% 이하이다. 최소 함량은 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 13 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 16 중량% 이상 보다 적어서는 안된다.

- [0039] 일 구체예에서, 본 발명의 유리에서 알칼리 토금속 산화물은 산화바륨의 질량 비율이 산화스트론튬의 질량 비율 보다 크도록 선택된다. 본 발명에 따르면 산화마그네슘과 산화칼슘의 질량 비율의 합계는 10 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 산화마그네슘과 산화칼슘의 전체 질량 비율은 산화바륨과 산화스트론튬의 질량 비율의 합계보다 1.3배 이상, 더욱 바람직하게는 2.0배 이상 큰 것이 더욱 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 유리는 바람직하게는 전술된 알칼리 토금속 산화물 중 둘 이상을 포함한다.
- [0041] 산화마그네슘(MgO)의 함량은 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 및/또는 더욱 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 9 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 8 중량% 이하이다.
- [0042] 산화칼슘(CaO)의 함량은 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 및/또는 바람직하게는 14 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하이다.
- [0043] 본 발명자들은 높은-구리 착색된 유리의 경우, 산화칼슘 및 산화구리의 함량의 합계가 30 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하인 것이 유리하다는 것을 발견하였다. 합계의 최소 함량은 바람직하게는 5 중량% 이상, 일 구체예에서, 10 중량% 이상이다.
- [0044] 산화바륨(BaO)의 함량은 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이상이다. 산화바륨의 함량은 바람직하게는 33 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하, 일 구체예에서, 20 중량% 이하이다. 본 발명의 추가 구체예는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하의 BaO를 함유한다.
- [0045] 산화스트론튬(SrO)의 함량은 바람직하게는 0.01 중량% 이상일 수 있다. 15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 14 중량% 이하인 것이 매우 바람직하다. 유리의 일 구체예는 SrO를 포함하지 않는다.
- [0046] 구체예에서, R<sub>2</sub>O의 합계(중량%) 대 R<sub>0</sub>O의 합계(중량%)의 비율, 즉 비율 (R<sub>2</sub>O의 합계(중량%)/R<sub>0</sub>O의 합계(중량%))은 0.95 이하, 더욱 바람직하게는 0.7 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.65 이하, 및/또는 바람직하게는 0.1 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 이상이다.
- [0047] 산화아연(ZnO)은 팽창 계수를 감소시키도록 작용하고 이에 따라 냉각로에서 강화시키고자 하는 유리의 능력 및 내열성을 증가시킨다. 본 발명의 유리의 특정한 조성으로 인해, 산화아연은 바람직하게는 본 발명에 따라 생략될 수 있다. 그럼에도 불구하고 사용되는 경우, 함량은 0.1 중량% 이상 및/또는 10 중량% 이하이어야 하고, 특정 구체예에 따라, 함량은 5 중량% 이하이다. 추가의 구체예에 따르면, 유리는 ZnO를 포함하지 않는다.
- [0048] 불소와 유사하게, 산화붕소(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 기화하려는 경향이 있으므로, 산화붕소의 함량은 매우 낮아야 한다. 본 발명에 따르면, 산화붕소 함량은 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 산화붕소 함량은 0.5 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 일 구체예에서, 산화붕소는 본 발명에 따른 유리에 유리 성분으로서 첨가되지 않는다.
- [0049] 추가적으로, 유리는 청색에서 그리고 UV의 투과 영역에서 투과율을 향상시키기 위해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 상기 성분 중 각 하나의 함량은 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이상, 가장 바람직하게는 3 중량% 이상이다. 이러한 성분은 본 발명의 유리에서 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 7 중량% 이하의 비율로 존재한다. 하지만, 바람직한 구체예는 희토류 금속 산화물, 예컨대 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함하지 않는다.
- [0050] 본 발명의 구체예에서, 본 발명의 유리는 바람직하게는 90 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99 중량% 이상 정도의 전술된 성분으로 이루어진다.
- [0051] 구체예에서, 유리는 90 중량%, 바람직하게는 95 중량%, 더욱 바람직하게는 98 중량% 정도의 성분 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CuO 및 F로 이루어진다.

[0052] 유리의 특정 구체예는 하기 조성 범위(양이온-%)를 포함한다:

P <sup>5+</sup>	40	-	50
Al <sup>3+</sup>	0.5	-	5
Mg <sup>2+</sup>	5	-	15
Ca <sup>2+</sup>	5	-	15
Ba <sup>2+</sup>	1	-	5
Sr <sup>2+</sup>	0	-	5
Zn <sup>2+</sup>	0	-	1
Li <sup>+</sup>	0	-	<0.5
Na <sup>+</sup>	5	-	15
K <sup>+</sup>	5	-	15
Ce <sup>4+</sup>	0	-	<0.5
Cu <sup>2+</sup>	5	-	15
Co <sup>2+</sup>	0	-	1
F <sup>-</sup>	5	-	<15
ΣR <sup>2+</sup> (R=Mg, Ca, Sr, Ba)	15	-	25
ΣR <sup>+</sup> (R=Li, Na, K)	15	-	25

[0053]

[0054] 상기 유리의 경우에는 주로 물리적 정제에 의한 정제를 수행하는 것이 바람직한데, 즉 유리를 용융/정제 온도에서 유동시켜 버블이 상승할 수 있도록 한다.

[0055]

정련제(refining agent)의 첨가는 용융물에서 산소의 방출 및 흡수를 촉진한다. 추가적으로, 다가 산화물은 산화환원 양상을 변형할 수 있고 이에 따라 Cu(II)O의 형성을 촉진한다. 본 발명의 유리는 따라서 소량으로 종래의 정련제를 포함할 수 있다. 첨가되는 정련제의 함계는 바람직하게는 1.0 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이하이다. 정련제로서, 하기 성분 중 하나 이상은 본 발명의 유리 내에 존재할 수 있다(중량%):

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	1
SnO	0	-	1
NaCl	0	-	1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	-	1
무기 과산화물	0	-	1

[0056]

[0057] 무기 과산화물로서, 예를 들어 과산화아연, 과산화리튬 및/또는 알칼리 토금속 과산화물을 사용할 수 있다.

[0058]

본 발명의 구체예에서, 유리는 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-불포함인데, 그 이유는 상기 성분이 생태학적 이유로 문제되는 것으로 간주되기 때문이다.

[0059]

본 발명의 유리는 바람직하게는 산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 포함하지 않는데, 그 이유는 상기 산화물이 유리의 투과성에 악영향을 미칠 수 있기 때문이다. 동일한 이유로, 유리는 바람직하게는 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 포함하지 않고; 그럼에도 불구하고 대안적 구체예가 산화철을 포함하는 경우, 이의 함량은 0.25 중량% 이하로 제한된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 다른 성분들에 의해 유리로 불순물로서 도입될 수 있다.

[0060]

바람직한 구체예에서, 본 발명의 유리는 어떠한 추가의 컬러 산화물도, 예컨대 Cr, Mn 및/또는 Ni의 성분 및/또는 경우에 따라 활성, 예를 들어 레이저-활성 성분, 예컨대 Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er 및/또는 Tm을 포함하지 않는다. 추가적으로, 유리는 바람직하게는 건강에 해로운 것으로 제시되는 성분, 예컨대 Pb, Cd, Tl 및 Se의 산화물, 및 또한 방사성 구성성분을 포함하지 않는다.

[0061]

추가적으로, 본 발명의 유리는 바람직하게는 산화니오븀(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 및/또는 산화지르코늄(ZrO<sub>2</sub>)을 포함하지 않는다.

[0062]

본 발명의 구체예에서, 본 발명에 따른 유리는 또한 바람직하게는 청구범위 또는 명세서에 언급되지 않는 다른 성분을 포함하지 않고, 즉 상기 구체예에 따르면 유리는 바람직하지 않거나 또는 생략될 수 있는 덜 바람직한 것으로 언급된 개별 성분을 포함한 전술된 성분으로만 본질적으로 이루어진다. 용어 "본질적으로 이루어진"은 다른 성분이 기껏해야 불순물로서 존재하지만 개별 성분으로서 유리 조성에 의도적으로 첨가되지 않는 것을 의미한다.

- [0063] 본 명세서에 유리가 성분을 포함하지 않거나 특정 성분을 함유하지 않는 것으로 언급되는 경우, 이는 그 성분이 유리에 기껏해야 불순물로서 존재할 수 있고, 다시 말해 유의적인 양으로 또는 결코 유리 성분으로서 첨가되지 않는다는 것을 의미한다. 사소한 양은, 본 발명에 따르면, 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 10 ppm 미만의 양이다.
- [0064] 20~300℃<sub>a20~300</sub>의 온도 범위에서 측정된 본 발명의 유리의 팽창 계수는 바람직하게는  $20 \times 10^{-6}/K$  이하, 더욱 바람직하게는  $18 \times 10^{-6}/K$  이하, 그리고 일 구체예에서,  $17 \times 10^{-6}/K$  이하의 범위 내에 있다. 이는 추가의 가공 및 결합(joining) 기술에서 열팽창과 관련된 문제를 방지한다.
- [0065] 본 발명의 유리는 우수한 기후 내성 또는 기후 안정성 또는 내후성을 갖는다. 특히, 유리는 표면의 혼탁(clouding)에 의해 투과성이 손상되는 일 없이 400시간 이상, 바람직하게는 500시간 이상 동안 85℃의 온도 및 85%의 대기 상대 습도로 처리될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 유리는 바람직하게는 350 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상의 크누프(Knoop) 경도를 갖는다.
- [0067] 본 발명의 유리를 포함하는 필터는 바람직하게는 하나 이상의 면 상에 하나 이상의 코팅을 갖는다. 이는 바람직하게는 반사방지(AR) 및/또는 UV/IR 컷 코팅이다. 이러한 층은 반사를 감소시키고 투과율을 증가시키거나 또는 IR 차단을 보강하고 약 650 nm에서 흡수 에지를 더 급격하게 한다. 이러한 층은 간섭 층이다. 반사방지 층의 경우, 유리는 하나 이상의 면 상에 4~10개의 상기 층을 갖는다. UV/IR 컷 코팅의 경우에는, 50~70개 정도의 층이 바람직하다. 이러한 층은 바람직하게는 경금속(hard metal) 산화물, 예컨대 특히 SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진다. 이러한 층은 바람직하게는 필터 유리의 다양한 면 상에 적용된다. 이러한 코팅은 또한 내후성을 더 증가시킨다.
- [0068] 본 발명의 추가 측면은 본 발명에 따른 유리를 제조하는 방법이다. 하기 기술되는 단계를 수행하는 경우, 바람직한 가교결합도를 갖는 청구되는 유리가 얻어질 수 있다.
- [0069] 본 발명의 유리의 제조시, 착체 인산염은 바람직하게는 원료로서 믹스에 첨가된다. 용어 "착체 인산염"은 "유리(free)" P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 형태의 인산염을 믹스에 첨가하는 것이 아니고, 대신에 다른 성분, 예컨대 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 등을 산화물 또는 탄산염 형태가 아닌 인산염, 예컨대 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KPO<sub>3</sub>, NaPO<sub>3</sub>으로 믹스에 첨가하는 것을 의미한다. 이는 인산염이 염의 음이온성 성분으로 첨가되고, 상기 염 자체의 상응한 양이온 성분이 유리 구성성분인 것을 의미한다. 이는 착체 인산염의 비율이 유리 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 희생으로 증가하여, 보다 우수한 내부 품질과 관련하여, 용융 공정에서 우수한 제어성을 유도하고 기화 및 더스팅(dusting) 효과를 유의적으로 감소시킬 수 있다는 장점을 갖는다. 또한, 유리 인산염의 증가된 비율은 제조 작업에서 안전 기술에 대해 증가된 요구를 갖고, 이는 제조 비용을 증가시킨다. 본 발명에 따른 측정은 유리 조성의 가공성을 상당히 향상시키고: 믹스의 기화 및 더스팅 경향은 급격하게 감소되고, 특히 형성된 유리의 광학 데이터의 품질 및 균일성에 반영되는 유리의 균일성이 상당히 향상된다. 하지만, 그렇지 않은 경우 내부 품질의 부족으로 인해 선에 대해 꽤 민감인 고-인산염-함유 재료의 경우, 예를 들어 버블 및/또는 선(striae)과 관련하여 일반적으로 향상된 유리의 내부 품질을 관찰할 수 있다.
- [0070] 불소는 바람직하게는 AlF<sub>3</sub>, LiF, NaF, KF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>와 같은 불화물의 형태로 유리에 도입된다.
- [0071] 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물은 또한 탄산염으로 도입될 수도 있다.
- [0072] 본 발명의 유리는 배치 용융 장치, 예컨대 Pt 도가니, 또는 연속 용융 장치, 예컨대 AZS(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) 탱크, Pt 탱크 또는 용융 실리카 탱크에서 930~1100℃의 온도로 적당한 조성의 사전에 잘 혼합된 균일한 믹스로부터 용융된 후, 정제되고 균질화된다. 유리의 용융 동안, 도가니 또는 탱크 재료 내 존재하는 성분이 유리에 도입될 수 있는데, 즉 용융 실리카 탱크에서 용융된 후, 분명하게 첨가된 것이 아니더라도, 2 중량% 이하의 SiO<sub>2</sub>가 유리 내에 존재할 수 있다. 용융 온도는 선택되는 조성에 따라 달라진다. 산소는 바람직하게는 유리에 버블링되어 용융물 내 산화환원 비율을 설정한다. 버블링은 바람직하게는 10~40분 동안, 또는 연속 용융 공정의 경우에는 연속적으로 수행되어야 한다. 이러한 버블링은 또한 용융물을 균질화하도록 작용한다. 상기 기술된 효과 이외에, 버블링은 또한 본 발명에 따른 가교결합도의 형성을 보조한다.
- [0073] 유리의 정제는 바람직하게는 950~1100℃에서 수행된다. 이 온도는 일반적으로 휘발성 성분, 예컨대 불소, Li<sub>2</sub>O

및  $P_2O_5$ 의 기화를 가능한 한 낮게 유지하기 위해 낮게 유지되어야 한다.

[0074] 본 발명은 또한 필터 유리, 특히 IR 컷 유리로서의 본 발명에 따른 유리의 용도, 카메라에서 CCD를 보호하기 위한 상기 유리의 용도 및 예컨대 안전성/어비에이션을 위한 NVIS 분야, 암시(night vision) 분야 등에서의 상기 유리의 용도를 제공한다.

[0075] 실시예

### 표 1

(실시예 7에 따라) 계산된 유리 100 kg을 위한 용융 실시예

원료	사용된 중량	산화물/F	중량%
오산화인	1.821	$P_2O_5$	51.71
붕산	0.739	$B_2O_3$	0.11
산화구리	12.630	$CuO$	13.71
삼산화비소	0.009	$As_2O_3$	0.02
메타인산알루미늄	13.303	$Al_2O_3$	2.96
불화나트륨	5.626	$Na_2O$	5.09
메타인산칼륨	15.268	$K_2O$	7.43
불화마그네슘	7.802	$MgO$	5.8
일인산칼슘	34.755	$CaO$	6.93
불화칼슘	2.585	F-	3.22
일인산바륨	5.462	$BaO$	2.98

[0076]

[0077] 실시예 7의 조성을 갖는 유색 유리 100 kg을 제조하기 위해, 상기 표 1의 합성에 따라, 유리 믹스를 강하게 혼합하였다. 이러한 믹스를 950℃에서 약 3시간에 걸쳐 용융하고 상기 용융물에 약 30분 동안 산소로 버블링하였다. 낮은 점도로 인해 950℃에서 마찬가지로 정제를 수행하였다. 약 15~30분 동안 정치한 후, 유리를 약 940℃의 온도에서 캐스트 처리(cast)하였다.

[0078] 도 1에는 본 발명에 따른 유리(실시예 17)의 투과 스펙트럼이 도시되고 상기 유리가 탁월한 필터 특성을 갖는 것이 입증된다. 이는 0.1 mm 견본 두께를 기준으로 한다.

[0079] 유리는 350~450의 크누프 경도 HK를 갖고 이에 따라 용이하게 가공할 수 있고 동시에 내스크래치성이 충분하다. 팽창 계수는 20~300℃의 온도 범위에서 측정하였을 때  $13 \times 10^{-6}/K$  내지  $16 \times 10^{-6}/K$ 의 범위 내에 있다. 유리의 유리 전이 온도( $T_g$ )는 약 350~450℃이다.

표 2

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58.25	30.80	44.56	46.38	32.89	54.33	51.74	28.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.88	9.34	2.55	2.66	5.95	3.29	2.96	8.84
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.11	0.00
MgO	5.20	1.91	5.97	6.21	2.15	6.37	5.80	2.26
CaO	7.39	4.18	3.50	6.42	2.72	8.04	6.93	3.78
BaO	2.93	13.85	13.17	13.70	28.02	3.27	2.98	11.87
SrO	0.00	10.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	12.48
Li <sub>2</sub> O	1.92	2.23	1.71	1.78	5.74	2.10	0.00	3.83
Na <sub>2</sub> O	4.68	0.00	5.95	6.19	4.62	5.55	5.09	0.00
K <sub>2</sub> O	0.03	0.00	4.99	5.19	0.00	0.00	7.43	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	15.18	13.98	13.70	7.41	10.47	14.41	13.71	13.51
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F / F <sub>2</sub>	1.36	13.36	3.87	4.03	7.41	2.56	3.22	14.55
합계	100	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm) / nm	536	521	532	557	---	540	538	536
차단 (1mm)	9.90E-19	7.10E-20	9.80E-20	1.30E-10	5.30E-20	6.40E-20	9.20E-20	1.50E-20
가교결합 도/%	90.00	51.70	87.00	87.20	66.81	87.86	87.64	49.83

[0080]



표 3

	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.06	37.22	44.30	46.09	29.76	51.58	53.16	51.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.53	6.74	2.43	2.53	8.94	2.85	2.94	2.81
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05
MgO	2.71	2.80	5.95	6.19	2.26	5.78	5.96	6.40
CaO	1.91	1.97	3.40	3.53	3.79	6.79	7.00	6.79
BaO	21.32	22.00	12.85	13.37	12.39	2.94	3.04	0.00
SrO	0.03	0.03	0.03	0.03	12.37	0.01	0.01	2.98
Li <sub>2</sub> O	2.16	2.22	1.85	1.93	4.43	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	3.80	3.92	5.96	6.20	0.00	5.08	5.24	4.80
K <sub>2</sub> O	7.23	7.46	4.99	5.19	0.01	7.49	7.72	7.51
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
CuO	11.50	8.68	14.08	10.60	10.70	13.64	10.97	14.13
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
F / F <sub>2</sub>	6.73	6.94	4.14	4.31	15.01	3.77	3.88	2.77
합계	100	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm) / nm	527	541	----	535	----	532	544	----
차단 (1mm)	4.70E-20	7.30E-15	4.30E-20	7.80E-15	1.10E-15	7.60E-20	1.20E-15	----
가교결합 도 / %	36.06	37.22	44.30	46.09	29.76	51.58	53.16	51.72

[0081]

표 4

	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57.00	68.35	67.47	54.29	23.02	23.02	24.32	35.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.16	8.85	9.43	3.07	4.61	4.61	4.87	7.82
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.23	0.36	0.00	6.66	0.00	0.00	0.00	3.05
CaO	0.81	1.28	1.38	8.03	0.03	0.03	0.03	4.12
BaO	7.73	5.01	5.46	3.10	29.88	29.88	31.57	28.74
SrO	0.02	0.01	0.00	0.00	15.10	15.10	15.96	0.01
Li <sub>2</sub> O	2.15	1.27	1.46	0.00	0.00	0.00	0.00	5.38
Na <sub>2</sub> O	5.26	0.45	0.48	5.29	1.01	1.01	1.07	4.46
K <sub>2</sub> O	11.24	5.99	6.49	7.84	0.00	0.00	0.00	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	6.56	0.00	6.93	0.00
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.56	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CuO	7.53	7.89	7.21	8.76	7.48	7.48	2.24	2.30
CoO	0.20	0.04	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
F / F <sub>2</sub>	2.44	0.49	0.60	2.87	12.30	12.30	13.00	6.53
합계	100	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>60</sub> (1mm) / nm	611	609	613	604.3	608	---	---	---
자단 (1mm)	---	---	---	---	---	---	---	---
가교결함 도/%	82.92	79.46	78.05	88.43	58.74	58.76	59.02	64.14

[0082]



표 5

	실시에 25	실시에 26	실시에 27	실시에 28	실시에 29	실시에 30	실시에 31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.87	29.88	39.41	38.31	48.04	46.47	30.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.49	9.17	7.14	6.95	2.64	2.56	9.29
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
MgO	2.42	2.34	2.97	2.89	6.46	6.25	2.35
CaO	7.92	7.66	2.09	2.03	6.57	6.36	7.81
BaO	12.74	12.32	23.32	22.69	13.94	13.49	12.89
SrO	13.39	12.94	0.04	0.03	0.04	0.03	12.86
Li <sub>2</sub> O	4.11	3.97	2.36	2.29	2.01	1.94	4.61
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	4.16	4.04	6.46	6.25	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	7.91	7.69	5.42	5.24	0.01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23
CuO	3.35	6.54	3.19	5.84	3.86	6.98	3.26
CoO	0.08	0.07	0.02	0.05	0.03	0.05	0.09
F / F <sub>2</sub>	15.61	15.09	7.36	7.16	4.50	4.35	15.61
합계	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm)/nm	583	560	579	557	580	557	563
차단(1mm)	2.40E-05	5.30E-10	1.20E-05	5.80E-10	1.10E-05	6.10E-10	3.90E-05
T <sub>50</sub> (3mm)/nm	630	----	630	----	630	----	630
가교결합도/%	49.83	49.80	68.16	68.11	87.30	87.28	50.12

[0083]

표 6

	실시에 32	실시에 33	실시에 34	실시에 35	실시에 36	실시에 37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.48	52.85	48.14	35.76	53.05	33.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.01	2.92	2.76	6.48	3.04	10.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.00	0.00	0.11	0.05
MgO	6.11	5.93	6.46	2.34	5.96	2.06
CaO	11.98	11.63	6.68	2.96	11.78	8.36
BaO	3.11	3.02	14.25	30.53	3.06	14.90
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	10.82
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	1.85	6.26	0.00	2.40
Na <sub>2</sub> O	5.37	5.21	6.43	5.03	5.23	0.00
K <sub>2</sub> O	7.92	7.68	5.40	0.00	7.64	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
CuO	3.89	6.72	3.74	2.44	6.72	3.55
CoO	0.06	0.08	0.06	0.09	0.07	0.03
F / F <sub>2</sub>	3.98	3.87	4.19	8.07	3.31	14.38
합계	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm)/ nm	565	561	566	540	561	582
차단 (1mm)	1.50E- 05	6.40E- 10	1.50E- 05	7.10E- 05	8.00E- 10	2.80E- 05
T <sub>50</sub> (3mm)/ nm	630	---	630	623	---	630
가교결합도 /%	90.90	90.89	90.38	75.13	90.70	63.83

[0084]

표 7

	실시에 38	실시에 39	실시에 40	실시에 41	실시에 42	실시에 43	실시에 44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56.95	56.03	54.82	61.27	34.60	29.88	56.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.51	3.39	3.14	3.09	6.27	8.98	3.51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.12	0.18	0.00	0.05	0.05
MgO	6.80	6.58	6.16	5.57	2.27	2.27	6.80
CaO	13.39	12.96	12.17	12.69	2.87	7.54	13.39
BaO	3.49	3.38	3.16	3.14	29.52	12.45	3.49
SrO	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	12.43	0.01
Li <sub>2</sub> O	2.25	2.17	0.00	2.06	6.05	4.45	2.25
Na <sub>2</sub> O	5.92	5.73	5.40	5.01	4.87	0.00	5.92
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	7.89	0.03	0.00	0.01	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00
CuO	3.87	6.98	3.66	4.40	5.66	6.54	3.87
CoO	1.00	0.05	0.02	1.10	0.04	0.07	1.00
F / F <sub>2</sub>	2.73	2.65	3.42	1.45	7.81	15.08	2.73
합계	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm)/nm	583	564	581	582	523	544	583
차단 (1mm)	1.40E-05	9.60E-10	1.50E-05	1.20E-05	1.30E-10	7.80E-10	1.40E-05
T <sub>50</sub> (3mm)/nm	630	---	630	630	623	---	630
가교결합도 /%	87.71	87.90	87.63	89.78	66.81	50.02	87.71

[0085]

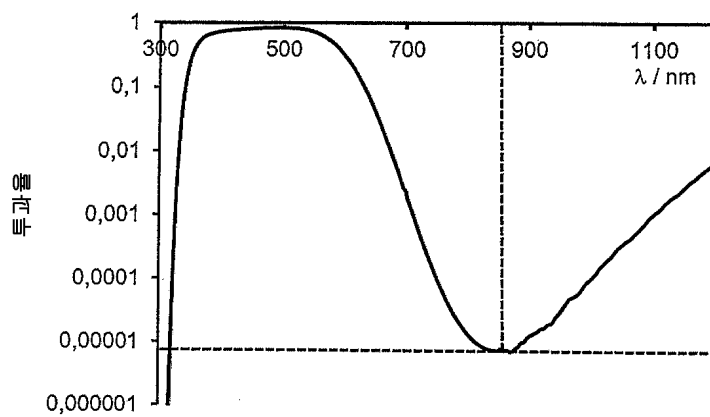
표 8

	실시에 45	실시에 46	실시에 47	실시에 48	실시에 49	실시에 50	실시에 51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56.03	54.83	63.72	63.65	74.45	55.88	56.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.39	3.14	4.01	4.06	8.70	3.16	2.96
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.12	1.20	1.30	0.00	0.05	0.15
MgO	6.58	6.16	0.00	0.00	0.00	6.85	6.82
CaO	12.96	12.17	0.70	0.70	0.00	8.26	8.23
BaO	3.38	3.16	5.08	5.08	0.00	3.18	3.28
SrO	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.41	0.01	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	2.17	0.00	3.50	3.60	2.70	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	5.73	5.40	4.20	4.24	0.32	5.43	5.28
K <sub>2</sub> O	0.00	7.89	3.17	3.15	0.00	8.05	8.02
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.03	0.20	0.20	0.00	0.03	0.03
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.01	0.01	0.13	0.01	0.01
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	6.98	3.66	13.80	14.00	13.70	6.15	6.13
CoO	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
F / F <sub>2</sub>	2.65	3.42	0.00	0.00	0.00	2.95	3.04
합계	100	100	100	100	100	100	100
T <sub>50</sub> (1mm)/nm	564	581	564	565	563	----	----
차단 (1mm)	9.60E-10	1.50E-05	1.30E-09	7.30E-10	5.90E-13	----	----
T <sub>50</sub> (3mm)/nm	----	630	602	604	610	----	----
가교결합도 /%	87.90	87.63	85.07	84.62	81.35	----	----

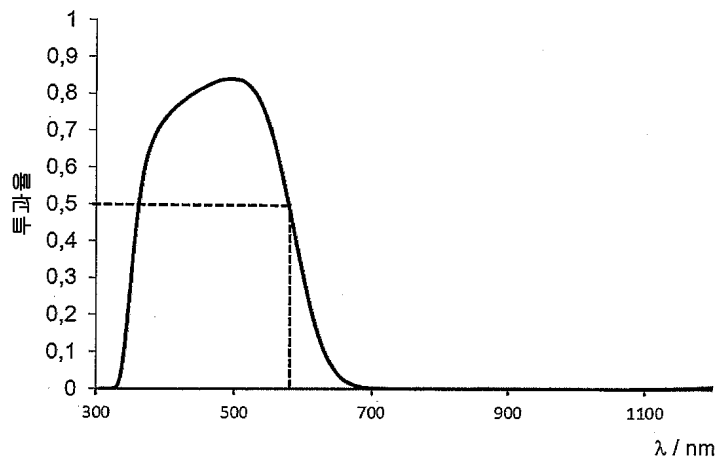
[0086]

도면

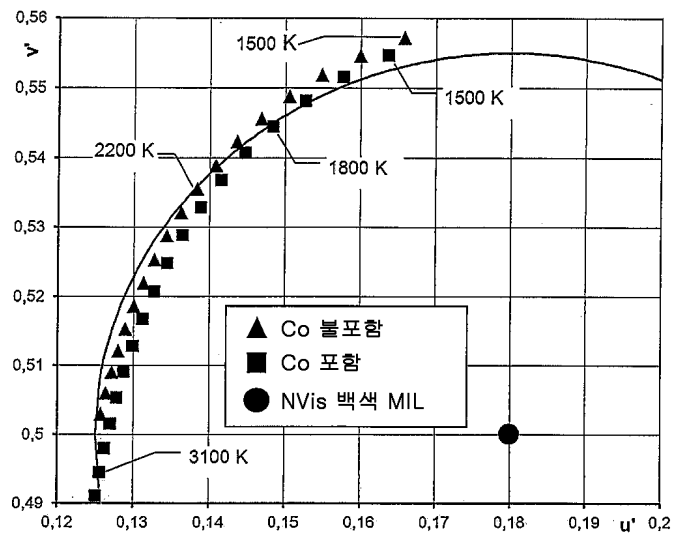
도면1



도면2



도면3



도면4

